

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-346945

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

---

(51)Int.Cl.

G01T 1/04

---

(21)Application number : 2000-043131

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
NICHIIYU GIKEN KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2000

(72)Inventor : KABURAGI RIYOUSHIYO  
HARUMOTO DAISUKE  
MIZUSAWA HIROMICHI  
NIWA YUKIYO  
SHIRASE HITOSHI

---

(30)Priority

Priority number : 11091071    Priority date : 31.03.1999    Priority country : JP

---

## (54) COMPOSITION FOR RADIATION DOSE HISTORY INDICATOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an indicator that can display radiation dose according to the clear change in hue and is not discolored even if it is stored for a long time.

SOLUTION: In the composition for a radiation dose history indicator, a coloring electron-donor organic compound 0.01-50 pts.wt. and an active species generation organic compound 0.01-50 pts.wt. for coloring the electron donor organic compound by radiation contain a hydrophilic compound 0.0001-10 pts.wt. and a radiation absorber and/or radiation excitation fluorescent agent 0.1-100 pts.wt. based on a medium 100 pts.wt.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3732703

[Date of registration] 21.10.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-12587

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.07.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for radiation dose hysteresis indicators with which the electron donor organic compound 0.01 of coloration nature - 50 weight sections, and the active species generation organic compound 0.1 to which coloration of this electron donor organic compound is carried out with a radiation - 50 weight sections are characterized by including the hydrophilic compound 0.0001 - 10 weight sections, and a radiation absorbent and/or the radiation excitation fluorescence agent 0.1 - the 100 weight sections to the medium 100 weight section.

[Claim 2] The carrageenan in which said hydrophilic compound has water retention or moistness, Hydroxyethyl cellulose, starch, and the macromolecules that are chosen from polyvinyl alcohol Ligninsulfonic acid sodium, sorbitol, mannite, a maltose, Propylene glycol, a glycerol, alkylamine, a fatty-acid amide, The organic low molecular weight compounds, carboxylate which are chosen from lecithin and sodium lactate, The anionic surfactants chosen from a sulfate salt, a sulfonate, and phosphate The cationic surface active agents, betaine which are chosen from the first class thru/or a quaternary amine salt, An amino carboxylic acid and the amphoteric surface active agents which are chosen from phosphoric ester ammonium salt The polyoxyethylene ether, polyhydric-alcohol partial ester, the polyhydric-alcohol partial ester partial ether, Aliphatic series hydroxy alkylamide and the nonionic surfactants which are chosen from an amine oxide The constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation according to claim 1 characterized by being at least one kind chosen from either of the inorganic compounds chosen from a potassium pyrophosphate, potassium polyphosphate, sodium metaphosphate, a silicate, and metal hydrate salt.

[Claim 3] The electron donor organic compound of said coloration nature Triphenylmethane color phthalides Fluoran, phenothiazins, indolyl phthalides, and leuco auramine It is at least one kind chosen from rhodamine lactams, rhodamine lactone, indoline, and thoria reel methane. Said active species generation organic compound is a compound which has a halogen radical. Said radiation absorbent Barium, an yttrium, silver, tin, a hafnium, a tungsten, platinum, It is at least one kind chosen from the compound containing the metal of gold, lead, a bismuth, a zirconium, and a europium, and this metal. The salt said radiation excitation fluorescence agent is indicated to be by  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ , and  $\text{HfP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZnS:Ag}$ ,  $\text{ZnCdS:Ag}$ ,  $\text{CsI:Na}$ ,  $\text{CsI:Tl}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ , The constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation according to claim 1 characterized by being at least one kind chosen from the baking object shown by  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ ,  $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ ,  $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$ , and  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ .

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent used for the indicator by which the dosage which irradiated a medical device, transfusion blood, etc. is displayed by change of a color, and the color which changed is not faded.

[0002]

[Description of the Prior Art] Radiation treatment, such as an X-ray and a gamma ray, is performed for sterilization of a medical device, onset prevention of graft versus host disease (TA-GVHD) by transfusion blood, etc. In order to investigate whether the radiation of an initial complement was irradiated by the irradiated object generally, it is carrying out by making the indicator containing the matter discolored irreversibly intermingled between irradiated objects, taking out after radiation irradiation, and checking the discoloration with a radiation.

[0003] These people have applied for the indicator which can already display the wide range exposure to about 25,000Gy of a lot of exposures from about 15Gy of the little exposure to transfusion blood to a medical supply as Japanese Patent Application No. No. 306475 [ ten to ]. Although change of the hue before and behind radiation irradiation is clear and the amount of radiation irradiation could be checked simple and exactly, since it faded gradually after discoloration, this indicator was not able to be saved for a long period of time with the hue after discoloration. Photography etc. needed to be performed in order to record the hue after discoloration.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was made in order that this invention might solve the aforementioned technical problem, and it aims at offering the constituent used for the indicator which does not fade even if it can display the amount of radiation irradiation by clear change of a hue and saves it for a long period of time.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The active species generation organic compound 0.1 which the constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation of this invention made in order to attain the aforementioned purpose makes carry out coloration of this electron donor organic compound to the electron donor organic compound 0.01 of coloration nature - 50 weight sections with a radiation to the medium 100 weight section - 50 weight sections contain the hydrophilic compound 0.0001 - 10 weight sections, and an absorption-of-radiation agent and/or the radiation excitation fluorescence agent 0.1 - the 100 weight sections.

[0006] The carrageenan, hydroxyethyl cellulose in which a hydrophilic compound has water retention or moistness, The macromolecules, ligninsulfonic acid sodium which are chosen from starch and polyvinyl alcohol, Sorbitol, mannite, a maltose, propylene glycol, a glycerol, Alkylamine, a fatty-acid amide, lecithin, and the organic low molecular weight compounds that are chosen from sodium lactate The anionic surfactants chosen from carboxylate, a sulfate salt, a sulfonate, and phosphate The cationic surface active agents, betaine which are chosen from the first class thru/or a quaternary amine salt, An amino carboxylic acid and the amphoteric surface active agents which are chosen from phosphoric ester ammonium salt The polyoxyethylene ether, polyhydric-alcohol partial ester, the polyhydric-alcohol partial ester partial ether, Aliphatic series hydroxy alkylamide and the nonionic surfactants which are chosen from an amine oxide It is desirable that it is at least one kind chosen from either of the inorganic compounds chosen from a potassium pyrophosphate, potassium polyphosphate, sodium metaphosphate, a silicate, and metal hydrate salt.

[0007] The metal soap represented by a fatty-acid salt and naphthenate as carboxylate among anionic

surface active agents is mentioned, the sulfated oil of a glyceride, alkyl sulfate, an alkyl alcoholic sulfate, alkyl ether sulfate, an alkyl ester sulfate salt, and an alkyl aryl ethereal sulfate salt are mentioned as a sulfate salt, an alkyl sulfonate, sulfo succinate, and alkylaryl sulfonates are mentioned as a sulfonate, and alkyl phosphate, alkyl ether phosphate, and alkyl aryl ether phosphate are mentioned as phosphate.

[0008] As the first class thru/or a tertiary-amine salt, a monoalkyl amine salt, a dialkyl amine salt, and an alkylamine salt are mentioned among cationic surface active agents, and tetra-alkyl ammonium salt, a benzalkonium salt, alkyl pyridinium salt, and imidazolinium salt are mentioned as a quaternary amine salt.

[0009] As a betaine, carboxy betaine and sulfobetaine are mentioned among amphoteric surface active agents, and amino acid is mentioned as an amino carboxylic acid.

[0010] As the polyoxyethylene ether, among nonionic surfactants, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl aryl ether and a polyoxyethylene polyoxypropylene glycol are mentioned. As polyhydric-alcohol partial ester, glycerol ester, sorbitan ester, Cane-sugar ester is mentioned. As the polyhydric-alcohol partial ester partial ether The polyoxyethylene ether of glycerol monoester, The polyoxyethylene ether of the sorbitan monoester represented by polyoxy sorbitan mono-URETARATO, The polyoxyethylene ether of sorbitol diester is mentioned and the alkanol amide of a fatty acid and the polyoxyethylene amide of a fatty acid are mentioned as aliphatic series hydroxy alkylamide.

[0011] Among inorganic compounds, although it will not be limited especially if metal hydrate salt is a metal salt which has water of crystallization,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{aluminum}_2(\text{SO}_4) \cdot 3.14\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{aluminum}_2(\text{SO}_4) \cdot 3.18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  are mentioned, for example.

[0012] A hydrophilic compound is for controlling fading and has water retention and moistness. In order to ink-ize the constituent for indicators, when the amount of a hydrophilic compound is made into 0.001 - 5 weight section, it is much more desirable.

[0013] It is desirable that it is at least one kind as which the electron donor organic compound of coloration nature is chosen from triphenylmethane color phthalides, fluoran, phenothiazins, indolyl phthalides, leuco auramine, rhodamine lactams, rhodamine lactone, indoline, and thoria reel methane. As triphenylmethane color phthalides, crystal violet lactone, As Malachite Green lactone and fluoran, 3-diethylamino benzo-alpha-fluoran, 3-diethylamino-7-chlorofluoran, 3-diethylamino-7-dibenzylamino fluoran, As 3, 6-dimethoxy fluoran, and phenothiazins, 3, 7-bisdimethyl amino-10-(4'-amino benzoyl) phenothiazin, As indolyl phthalides, 3 and 3-bis(1-ethyl-2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3 and 3-bis(1-n-butyl-2-methylindole-3-IRU) phthalide, As leuco auramine, N-(2, 3-dichlorophenyl) leuco auramine, As N-phenyl auramine and rhodamine lactams, a rhodamine-beta-o-chloro amino lactam, As rhodamine lactone, as rhodamine-beta-lactone and indoline, 2-(phenyl iminoethane zylidene)-3 and 3'-dimethylindoline, As p-nitrobenzyl leuco methylene blue, benzoyl leuco methylene blue, and thoria reel methane, a bis(4-diethylamino-2-methylphenyl) phenylmethane and tris (4-diethylamino-2-methylphenyl) methane are mentioned. The electron donor organic compound of this coloration nature is usually colorlessness or light color, and has active species, i.e., the property colored in an operation of an electron acceptor, such as Broensted acid and Lewis acid.

[0014] As for an active species generation organic compound, it is desirable that it is the compound which has a halogen radical. Active species produces this compound irreversibly by the exposure of a radiation, and, specifically, carbon tetrabromide, the tribromoethanol, and tribromonethyl phenylsulfone are mentioned.

[0015] As for an absorption-of-radiation agent, it is desirable that it is at least one kind chosen from the metal of barium, an yttrium, silver, tin, a hafnium, a tungsten, platinum, gold, lead, a bismuth, a zirconium, and a europium and the compound containing this metal. As for the compound containing a metal, a sulfate, a carbonate, and a nitrate are mentioned.

[0016] The salt a radiation excitation fluorescence agent is indicated to be by  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ , and  $\text{HfP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZnS:Ag}$ ,  $\text{ZnCdS:Ag}$ ,  $\text{CsI:Na}$ ,  $\text{CsI:Tl}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ , It is desirable that it is at least one kind chosen from the baking object shown by  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ ,  $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ ,  $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$ , and  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . The baking object of  $\text{ZnS:Ag}$  uses zinc sulfide as a principal component, and adds and calcinates the silver which is a heavy-metal activator. Other baking objects are obtained similarly.

[0017] For example, an ink vehicle is mentioned to a medium.

[0018] The indicator which applied the constituent for indicators to the front face of paper or the base material sheet made of resin is used for the display of the amount hysteresis of radiation irradiation. It discolors depending on the amount of radiation irradiation, and the indicator placed near the irradiated object on the occasion of radiation processing displays a different hue according to radiation irradiation

hysteresis. The predetermined hue which the indicator showed shows that the irradiated object has irradiated the expected dose. The indicator which carried out coloration does not fade and a hue does not change. [0019] Although it is unknown that this indicator's fading is controlled for details, it is imagined as what is depended on the following mechanisms. First, the absorption-of-radiation agents in an indicator are absorbed and scattered about in the radiation irradiated by the indicator, and cause the phenomenon of the electron pair production which emitted the photoelectric effect, the Compton effect, and an electron. Fluorescence phosphorescence luminescence is caused with a phenomenon with the same said of a radiation excitation fluorescence agent. The active species which has electronic receptiveness from an active species generation organic compound according to this phenomenon is generated, and the charge transfer of the electron donor organic compound of the intermingled coloration nature is induced. Then, since the electron density changes, coloration of the electron donor compound is carried out, and thereby, an indicator discolors it. It will not fade, in order for the electron acceptor of the hydrogen ion produced by the radiation irradiation to the hydrophilic compound which lives together, or its content moisture to stabilize the electron donor organic compound which carried out coloration. Therefore, the indicator after coloration can be saved for a long period of time with the discolored hue.

[0020] This indicator can display the wide range dose of 5Gy - 25,000Gy. In addition, accommodation of the hue after discoloration, the shade of a color, and a discoloration rate is possible by adjusting the class and compounding ratio of the above-mentioned matter which compose an indicator according to the amount of radiation irradiation which should manage an irradiated object.

[0021]

[Example] The example of the constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation of this invention is explained to a detail. A radiation absorbent and a hydrophilic compound volatilize water after stirring underwater, and it adds, stirring the electron donor organic compound, active species generation organic compound, and ink vehicle of coloration nature, it mixes to homogeneity, and the constituent for indicators is obtained.

[0022] The constituent for indicators is applied to the front face of the base material sheet made from plastics, and an indicator is obtained. This indicator is stuck on an irradiated object and the radiation of an X-ray or a gamma ray is irradiated. An indicator is taken out when an exposure is completed. When the indicator shows the predetermined hue, it can be checked that the expected dose has been irradiated. Since it does not fade even if it saves this for a long period of time, prolonged preservation can be performed as a proof of a predetermined dose exposure.

[0023] Below, the example which made the indicator as an experiment is explained. Examples 1-11 show the example for which the example of a comparison made the indicator as an experiment using the constituent for indicators, respectively using the constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation which applies this invention.

[0024] (Example 1) After stirring the carrageenan 0.5 weight section underwater as the barium-sulfate 10 weight section and a hydrophilic compound as an absorption-of-radiation agent, moisture was volatilized and the mixture of an absorption-of-radiation agent and a hydrophilic compound was produced. The carbon tetrabromide 10 weight section was mixed with this as an electron donor organic compound of coloration nature as the purga script red I-6B(Ciba Specialty Chemicals make) 10 weight section which are indolyl phthalides, and a radiation activator, the ink vehicle (PAS-800 ink medium: Product made from 10 \*\*\*\*\*) 100 weight section was mixed as a medium, it considered as ink, and the constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation was obtained. This was applied to the base material sheet made from a polyethylene film, and the indicator was obtained.

[0025] (Examples 2-6) The indicator was obtained like the example 1 except having changed purga script red I-6B into the electron donor organic compound of written coloration nature in Table 1.

[0026] (Examples 7-8) The indicator was obtained like the example 1 except having changed carbon tetrabromide into the active species generation organic compound given in Table 1.

[0027] (Examples 9-11) The indicator was obtained like the example 1 except having changed the carrageenan into the hydrophilic compound given in Table 1.

[0028] (Example of a comparison) The indicator was obtained like the example 1 except having not mixed a hydrophilic compound.

[0029] The 15Gy X-ray was irradiated at the indicator of examples 1-11 and the example of a comparison by X-ray irradiation equipment MBR-1520A-2 (Hitachi Medical [ Corp. ] Corp. make). After taking this out and saving for three weeks within 40-degree-C thermostat, change of the hue of an indicator was observed by viewing.

[0030] The observation result of examples 1-11 and the example of a comparison is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

表 1.

		呈色性の電子供与体		活性種生成		放射線吸収剤・ 放射線感受性増光剤		親水性化合物		照射前後の色相		
		有機化合物	量	有機化合物	量				量	直前	直後	3週間 保存
実 施 例	1	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	赤色	赤色
	2	タリスタルバ イソレト ラクトン	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	紺色	紺色
	3	3-シ・エチルアミノヘン ソール-α-7ホキテン	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	桃色	桃色
	4	3,3-ビス(1-π-ブチル 2-ガリルル-4-3-イ) 7ガリル	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	赤色	赤色
	5	ローミン-β-ロー クロロミナラクタム	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	紫色	紫色
	6	ヘンゾイクロイ メチレンブルー	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	青色	青色
	7	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	トリプロモ エタノール	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	赤色	赤色
	8	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	トリプロモメチル フェニルメタン	10	硫酸ヘリウム	10	カテキーナン	0.5	白色	赤色	赤色
	9	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	ヒド・ロキシ エチルセルロース	0.5	白色	赤色	赤色
	10	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	デソブソ	0.5	白色	赤色	赤色
	11	ヘーガスクリプト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	ホリビニル アセート	0.5	白色	赤色	赤色
比 較 例		ヘーガスクリプト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸ヘリウム	10	—	—	白色	赤色	淡赤色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

[0032] As shown in Table 1, when the constituent for indicators of this invention was used, the indicator was able to be saved without fading the hue after radiation irradiation.

[0033] When it replaced with the X-ray and the gamma ray by the gamma ray irradiation equipment gamma cel 1000 elite (product made from MDS Nordion) was irradiated at the indicator of examples 1-11 and the example of a comparison, the same result as Table 1 was obtained.

[0034] In addition, a solvent, resin, or a coagulant may be added to the constituent for indicators obtained in the examples 1-11. The constituent for indicators may be directly applied or printed in an irradiated object, and may be enclosed with resin, a glass container with a lid, or the sealed tube.

[0035]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained to the detail, according to the indicator using the constituent for the amount hysteresis indicators of radiation irradiation of this invention, a radiation control person can check that the dose has been suitable in the case of radiation irradiation processing of transfusion blood and a medical supply. Discoloring an indicator clearly by radiation irradiation, the hue does not fade for a long period of time. Therefore, an indicator can perform prolonged preservation as a proof which shows that the predetermined dose has been irradiated.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-346945  
(P2000-346945A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 1 T 1/04

識別記号

F I  
G 0 1 T 1/04

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-43131 (P2000-43131)  
(22) 出願日 平成12年 2 月21日 (2000. 2. 21)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-91071  
(32) 優先日 平成11年 3 月31日 (1999. 3. 31)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153591  
株式会社巴川製紙所  
東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号  
(71) 出願人 000232922  
日油技研工業株式会社  
埼玉県川越市市場新町21番地 2  
(72) 発明者 鏡木 良招  
静岡県清水市入江 1 丁目 3 番 6 号 株式会  
社巴川製紙所情報メディア事業部内  
(74) 代理人 100088306  
弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線照射量履歴インジケータ用組成物

(57) 【要約】

【課題】放射線照射量を色相の明瞭な変化により表示でき、長期間保存しても退色しないインジケータを提供する。

【解決手段】放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、媒体 1 0 0 重量部に対し、呈色性の電子供与体有機化合物 0. 0 1 ~ 5 0 重量部と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物 0. 1 ~ 5 0 重量部とが、親水性化合物 0. 0 0 0 1 ~ 1 0 重量部と、放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤 0. 1 ~ 1 0 0 重量部とを含んでいる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 媒体100重量部に対し、呈色性の電子供与体有機化合物0.01～50重量部と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物0.1～50重量部とが、親水性化合物0.0001～10重量部と、放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤0.1～100重量部とを含んでいることを特徴とする放射線照射量履歴インジケータ用組成物。

【請求項2】 前記親水性化合物が、保水性または保湿性を有する、カラギーナン、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコールから選ばれる高分子類、リグニンスルホン酸ナトリウム、ソルビット、マンニト、マルトース、プロピレングリコール、グリセリン、アルキルアミン、脂肪酸アミド、レシチン、乳酸ナトリウムから選ばれる有機低分子化合物類、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩から選ばれるアニオン性界面活性剤類、第一級乃至第四級アミン塩から選ばれるカチオン性界面活性剤類、ベタイン、アミノカルボン酸、リン酸エステルアンモニウム塩から選ばれる両性界面活性剤類、ポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール部分エステル、多価アルコール部分エステル部分エーテル、脂肪族ヒドロキシアリキルアミド、アミノオキシドから選ばれる非イオン性界面活性剤類、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ケイ酸塩、金属含水塩から選ばれる無機化合物類のいずれかから選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ用組成物。

【請求項3】 前記呈色性の電子供与体有機化合物がトリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であり、前記活性種生成有機化合物がハロゲン基を有する化合物であり、前記放射線吸収剤が、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タンガステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウムの金属、および該金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類であり、前記放射線励起蛍光剤が、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$ で示される塩、 $\text{ZnS:Ag}$ 、 $\text{ZnCdS:Ag}$ 、 $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{:S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ で示される焼成物から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療器具、輸血血

液等に照射した放射線量を色の変化で表示し、変化した色が退色しないインジケータに用いられる組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】X線、ガンマ線などの放射線処理は、医療器具の滅菌や輸血血液による移植片対宿主病(TAGVHD)の発症予防等のために行われている。一般に、必要量の放射線が被照射物に照射されたかを調べるには、放射線によって不可逆的に変色する物質を含むインジケータを被照射物の間に混在させ、放射線照射の後、取り出してその変色を確認することにより行っている。

【0003】本出願人は、すでに特願平10-306475号として、輸血血液への少量の照射量の15Gy程度から、医療用具への多量な照射量の25,000Gy程度までの広範囲な照射量を表示できるインジケータを出願している。このインジケータは、放射線照射前後の色相の変化が明確であり、簡便かつ正確に放射線照射量を確認することができるが、変色後徐々に退色してしまうため、変色後の色相のまま長期間保存しておくことができなかった。変色後の色相を記録するためには、写真撮影等を行っておく必要があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、放射線照射量を色相の明瞭な変化により表示でき、長期間保存しても退色しないインジケータに用いられる組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の放射線照射量履歴インジケータ用組成物は、媒体100重量部に対し、呈色性の電子供与体有機化合物0.01～50重量部と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物0.1～50重量部とが、親水性化合物0.0001～10重量部と、放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤0.1～100重量部とを含んでいる。

【0006】親水性化合物は、保水性または保湿性を有する、カラギーナン、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコールから選ばれる高分子類、リグニンスルホン酸ナトリウム、ソルビット、マンニト、マルトース、プロピレングリコール、グリセリン、アルキルアミン、脂肪酸アミド、レシチン、乳酸ナトリウムから選ばれる有機低分子化合物類、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩から選ばれるアニオン性界面活性剤類、第一級乃至第四級アミン塩から選ばれるカチオン性界面活性剤類、ベタイン、アミノカルボン酸、リン酸エステルアンモニウム塩から選ばれる両性界面活性剤類、ポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール部分エステル、多価アルコール



部分エステル部分エーテル、脂肪族ヒドロキシアルキルアミド、アミノオキシドから選ばれる非イオン性界面活性剤類、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ケイ酸塩、金属含水塩から選ばれる無機化合物類のいずれかから選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

【0007】アニオン性界面活性剤類のうち、カルボン酸塩としては脂肪酸塩、ナフテン酸塩に代表される金属セッケンが挙げられ、硫酸エステル塩としてはグリセリドの硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルアルコール硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルアリアルエーテル硫酸塩が挙げられ、スルホン酸塩としてはアルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩が挙げられ、リン酸エステル塩としてはアルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリアルエーテルリン酸塩が挙げられる。

【0008】カチオン性界面活性剤類のうち、第一級乃至第三級アミン塩としてはモノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、トリアルキルアミン塩が挙げられ、第四級アミン塩としてはテトラアルキルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩が挙げられる。

【0009】両性界面活性剤類のうち、ベタインとしてはカルボキシベタイン、スルホベタインが挙げられ、アミノカルボン酸としてはアミノ酸が挙げられる。

【0010】非イオン性界面活性剤類のうち、ポリオキシエチレンエーテルとしてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールが挙げられ、多価アルコール部分エステルとしてはグリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルが挙げられ、多価アルコール部分エステル部分エーテルとしてはグリセリンモノエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシソルビタンモノウレタラートに代表されるソルビタンモノエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールジエステルのポリオキシエチレンエーテルが挙げられ、脂肪族ヒドロキシアルキルアミドとしては、脂肪酸のアルカノールアミド、脂肪酸のポリオキシエチレンアミドが挙げられる。

【0011】無機化合物類のうち、金属含水塩は、結晶水を有する金属塩ならば特に限定されないが、例えば $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 乃至 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

【0012】親水性化合物は退色を抑制するためのものであり、保水性、保湿性を有している。インジケータ用組成物をインク化するために親水性化合物の量は、0.001～5重量部とすると一層好ましい。

【0013】呈色性の電子供与体有機化合物がトリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン

類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。トリフェニルメタンフタリド類としてはクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、フルオラン類としては3-ジエチルアミノベンゾ- $\alpha$ -フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、フェノチアジン類としては3,7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン、インドリルフタリド類としては3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、ロイコオーラミン類としてはN-(2,3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-フェニルオーラミン、ローダミンラクタム類としてはローダミン- $\beta$ -o-クロロアミノラクタム、ローダミンラクトン類としてはローダミン- $\beta$ -ラクトン、インドリン類としては2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3,3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブルー、トリアリールメタン類としてはビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンが挙げられる。この呈色性の電子供与体有機化合物は、通常無色または淡色で、ブレンステッド酸、ルイス酸等の活性種、すなわち電子受容体の作用で発色する性質を有している。

【0014】活性種生成有機化合物はハロゲン基を有する化合物であることが好ましい。この化合物は放射線の照射により不可逆的に活性種が生じるものであり、具体的には、四臭化炭素、トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホンが挙げられる。

【0015】放射線吸収剤は、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タングステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウムの金属、およびこの金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。金属を含む化合物は、たとえば硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩が挙げられる。

【0016】放射線励起蛍光剤が、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{HfPO}_4$ で示される塩、 $\text{ZnS:Ag}$ 、 $\text{ZnCdS:Ag}$ 、 $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCl:Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ で示される焼成物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。 $\text{ZnS:Ag}$ の焼成物は、硫化亜鉛を主成分とし、重金属賦活剤である銀を加えて焼成したものである。他の焼成物も同様にして得られる。

【0017】媒体にはたとえばインキビヒクルが挙げら

れる。

【0018】放射線照射量履歴の表示には例えば、紙または樹脂製の基材シートの表面にインジケータ用組成物を塗布したインジケータが用いられる。放射線処理の際に被照射物の近傍に置かれたインジケータは、放射線照射量に依存して変色し、放射線照射履歴に応じて異なった色相を表示する。インジケータが示した所定の色相は、被照射物が所期の放射線量を照射されたことを示している。呈色したインジケータは退色せず、色相が変化しない。

【0019】このインジケータの退色が抑制されるのは、詳細は不明だが以下のメカニズムによるものと推察される。まずインジケータ中の放射線吸収剤が、インジケータに照射された放射線を吸収・散乱し、光電効果、コンプトン効果、電子を放出した電子対生成の現象を起こす。放射線励起蛍光剤でも同様な現象とともに蛍光リン光発光現象を起こす。この現象により活性種生成有機化合物から電子受容性を有する活性種が生成され、混在している呈色性の電子供与体有機化合物の電荷移動を誘発する。すると電子供与体化合物は、その電子密度が変化するため呈色し、これによりインジケータが変色する。共存している親水性化合物やその含有水分への放射線照射により生じる水素イオン等の電子受容体が、呈色した電子供与体有機化合物を安定化させるため、退色しなくなる。したがって呈色後のインジケータを、変色した色相のまま長期間保存することができる。

【0020】このインジケータは、5 Gy～25,000 Gyの広範囲の放射線量を表示させることができる。なお、被照射物の管理すべき放射線照射量に応じて、インジケータを組成する上記物質の種類及び配合比を調整することにより、変色後の色相、色の濃淡及び変色速度の調節が可能である。

【0021】

【実施例】本発明の放射線照射量履歴インジケータ用組成物の実施例を詳細に説明する。放射線吸収剤と親水性化合物とを水中で攪拌後、水を揮発させ、呈色性の電子供与体有機化合物、活性種生成有機化合物、およびインキビヒクルを攪拌しながら添加し、均一に混合してインジケータ用組成物を得る。

【0022】インジケータ用組成物をプラスチック製の基材シートの表面に塗布しインジケータを得る。このインジケータを、被照射物に貼付し、X線またはガンマ線の放射線を照射する。照射が完了したときインジケータを取り出す。インジケータが所定の色相を示しているこ

とにより、所期の放射線量が照射されたことが確認できる。これを長期間保存しても退色しないので、所定の放射線照射量の証拠として、長期間保存ができる。

【0023】以下に、インジケータを試作した実施例について説明する。実施例1～11は本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータ用組成物を用い、比較例はインジケータ用組成物を用い、それぞれインジケータを試作した例を示す。

【0024】（実施例1）放射線吸収剤として硫酸バリウム10重量部、親水性化合物としてカラギーナン0.5重量部を水中で攪拌した後、水分を揮発させ、放射線吸収剤と親水性化合物の混合物を作製した。これと、呈色性の電子供与体有機化合物として、インドリルフタリド類であるパーガスクリプトレッド1-6B（チバスペシャルティケミカルズ社製）10重量部、放射線活性剤として四臭化炭素10重量部、媒体としてインキビヒクル（PAS-800インキメジウム：十條化工（株）社製）100重量部を混合してインキとし、放射線照射量履歴インジケータ用組成物を得た。これをポリエチレンフィルム製の基材シートに塗布して、インジケータを得た。

【0025】（実施例2～6）パーガスクリプトレッド1-6Bを、表1に記載呈色性の電子供与体有機化合物に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータを得た。

【0026】（実施例7～8）四臭化炭素を、表1に記載の活性種生成有機化合物に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータを得た。

【0027】（実施例9～11）カラギーナンを、表1に記載の親水性化合物に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータを得た。

【0028】（比較例）親水性化合物を混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータを得た。

【0029】実施例1～11および比較例のインジケータに、X線照射装置MBR-1520A-2（日立メディコ（株）社製）により15 GyのX線を照射した。これを取り出し、40℃恒温槽内で3週間保存した後、目視によりインジケータの色相の変化を観察した。

【0030】実施例1～11および比較例の観察結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表 1.

	着色性の電子供与体 有機化合物	量	活性種生成 有機化合物	量	放射線吸収剤・ 放射線感受性増光剤	量	親水性化合物	量	照射前後の色相		
									直前	直後	3週間 保存
実 施 例	1 ベーガスリフト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	赤色	赤色
	2 クリスタルイレット ラクトン	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	紺色	紺色
	3 3-シエチルアミノベン ゼン-α-フルオレン	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	桃色	桃色
	4 3,3-ビス(1-ヒドロキシ 2-メチルプロピル)プロ パン	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	赤色	赤色
	5 ローグミンβ-ロー クロロアミナクサ	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	紫色	紫色
比 較 例	6 ベンゾイロイ ドメチルアミン	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	青色	青色
	7 ベーガスリフト レット I-6B	10	トリプロモ エタノール	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	赤色	赤色
	8 ベーガスリフト レット I-6B	10	トリプロモメチル フェニルエタノール	10	硫酸バクウム	10	カキーン	0.5	白色	赤色	赤色
	9 ベーガスリフト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	ヒドロキシ エチルセルロース	0.5	白色	赤色	赤色
	10 ベーガスリフト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	デンプン	0.5	白色	赤色	赤色
	11 ベーガスリフト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	ポリビニル アルコール	0.5	白色	赤色	赤色
比 較 例	ベーガスリフト レット I-6B	10	四臭化炭素	10	硫酸バクウム	10	—	—	白色	赤色	淡赤色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

【0032】表1に示すように、本発明のインジケータ用組成物を用いると、インジケータは、放射線照射後の色相を、退色させることなく保存することができた。

【0033】X線に代え、ガンマ線照射装置ガンマセル1000エリート(MDS Nordion社製)によるガンマ線を、実施例1～11および比較例のインジケータに照射したところ、表1と同一の結果が得られた。

【0034】なお、実施例1～11で得られた、インジケータ用組成物に、溶媒、樹脂、または凝固剤を添加してもよい。インジケータ用組成物を被照射物に直接、塗布または印刷してもよく、樹脂またはガラス製の蓋付き\*

\* 容器または封管に封入してもよい。

【0035】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の放射線照射量履歴インジケータ用組成物を用いたインジケータによれば、放射線管理者は輸血血液や医療用具の放射線照射処理の際、照射量が適切であったことを確認することができる。インジケータは放射線照射によって明瞭に変色し、その色相は長期間退色しない。そのためインジケータは、所定の放射線量が照射できたことを示す証拠として、長期間保存ができる。

フロントページの続き

(72)発明者 春本 大介  
埼玉県坂戸市泉町3丁目11番7号 パーク  
サイドシティ206号  
(72)発明者 水沢 弘道  
埼玉県鶴ヶ島市富士見4丁目23番5号 マ  
リオン若葉台404

(72)発明者 丹羽 由輝代  
埼玉県川越市霞ヶ関東2丁目8番12号 サ  
ンペア202  
(72)発明者 白瀬 仁士  
埼玉県熊谷市市府4丁目92番1号 サンパ  
ルク301